

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-202615

(43)Date of publication of application : 05.08.1997

(51)Int.Cl.

C01B 39/02

C01B 37/02

C04B 38/00

C04B 41/85

(21)Application number : 08-067298

(71)Applicant : NORITAKE CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1996

(72)Inventor : ANDO TAISUKE
KATO MASAKI
KAMEI YUJI
TAGUCHI HISATOMI
HIRANO YUJI

(30)Priority

Priority number : 07329907

Priority date : 24.11.1995

Priority country : JP

(54) ZEOLITE MEMBRANE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a zeolite membrane having high mechanical strength and high gas separation ability.

SOLUTION: A sol 3 or gel for zeolite membrane synthesis is infiltrated into a porous support 1 followed by hydrothermal treatment of the resultant porous support 1 to form crystal inside the porous support. The objective zeolite membrane 4, 5 thus obtained is not liable to develop defects when heat-treated and has high mechanical strength as well as high gas separation ability inherent in zeolite. When the porous support is 20.5mm in thickness, sufficient amount of the sol 3 or gel for zeolite membrane synthesis can be infiltrated into the porous support, therefore being significant in the above-mentioned effects.

(1)



(2)



(3)



(4)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2002-20181
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 17.10.2002
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-202615

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 39/02			C 0 1 B 39/02	
			37/02	
C 0 4 B 38/00	3 0 3		C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z
41/85			41/85	D

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-67298

(22) 出願日 平成8年(1996)2月28日

(31) 優先権主張番号 特願平7-329907

(32) 優先日 平7(1995)11月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004293

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号

(72) 発明者 安藤 泰典

愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

(72) 発明者 加藤 正樹

愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゼオライト膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い機械的強度と高い気体分離能を有するゼオライト膜及びその製造方法。

【解決手段】 多孔質支持体の内部に、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを浸透させ、該多孔質支持体を水熱処理して該多孔質支持体内部に結晶を生成させる。かかる多孔質支持体内部に浸透したゼオライト膜は、熱処理時に欠陥が発生し難く、高い機械的強度とともにゼオライト特有の高い気体分離能を有するゼオライト膜を得ることができる。また多孔質支持体の厚さが0.5mm以上である場合には、ゼオライト膜の合成に十分な量のゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを浸透させることができるため、その効果が著しい。

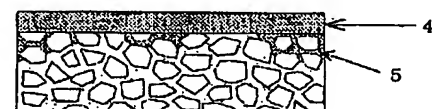
(1)



(2)



(3)



(4)



【特許請求の範囲】

【請求項1】ゼオライト膜に機械的強度を付与するため多孔質支持体に製膜されたゼオライト膜であって、前記多孔質支持体の内部がゼオライト結晶を有することにより、高い気体分離能を有することを特徴とするゼオライト膜。

【請求項2】前記多孔質支持体の有効厚さが0.5mm以上であることを特徴とする請求項1記載のゼオライト膜。

【請求項3】多孔質支持体の内部に、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを浸透させ、該多孔質支持体を水熱処理して結晶を生成させ、高い気体分離能を有するゼオライト膜を形成することを特徴とするゼオライト膜の製造方法。

【請求項4】前記浸透が、前記多孔質支持体の内部に前記ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを強制的に注入することにより行うものである、ことを特徴とする請求項3記載の製造方法。

【請求項5】前記強制的に注入することが、前記ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを高压で前記多孔質支持体に対して吐出させ、前記多孔質支持体内部に注入すること、を特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項6】前記強制的に注入することが、前記多孔質支持体の内部の気泡を脱泡操作により除去し、前記ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを前記多孔質支持体の内部に注入すること、を特徴とする請求項4記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゼオライト膜、詳しくは多孔質支持体に担持させる工程中において欠陥が発生し難く高い気体分離能を有するゼオライト膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ゼオライト膜は一般的に、ゼオライト結晶が重なりあって膜状になる多結晶膜である。このゼオライト膜は結晶中に数オングストロームの細孔を有している。このため、かかる細孔を利用した分子ふるいによる気体分離、バーバレイション等の分離膜、メンブレンリアクター、あるいは気体センサーへの応用等が考えられている。さらにゼオライトは耐熱性、耐薬品性に優れており、また細孔径がほぼ均一であることから、上述の用途のなかでも特に高温での気体分離膜としての用途が期待されている。

【0003】ところでゼオライト結晶単独で形成された膜は、ゼオライト結晶間のつながりが弱く機械的強度が弱いことから、分離膜として利用することは困難であった。このため従来からゼオライトを多孔質の支持体に担持させた形態での使用が検討されてきた。例えば、混合ゾルをそれ自体または仮焼してゲル化した後多孔質担持

体に被覆し、同担持体を熱水中等で80～500℃で水熱処理し、400～1300℃で焼成して製造する方法（特公平4-80726号公報）、ゼオライト骨格金属源とアルカリ金属源と水からなる水性ゲル混合物に担体を接触させ、該水性ゲル混合物を乱流を生じさせることなく加熱等することにより、該担体上にゼオライト膜を析出させる方法（特開平6-99044号公報）、セラミックス多孔体基盤表面にアルカリ金属、ケイ素、及びアルミニウムの成分を含むゾルあるいはゲルの懸濁液を塗布し、蒸気中に曝露することによりゼオライト膜を製造する方法（特開平7-89714号公報）等がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこれらの方法は、製膜後添加した結晶化促進剤等の熱分解性の不純物を除去するために熱処理を行う。この際製膜時には無欠陥であっても、ゼオライトと支持体との熱膨張率の差あるいは熱分解性成分の燃焼に伴う膨張等により応力が発生するため、結晶粒界または支持体と結晶との界面でのクラックの発生、膜の剥離による膜欠陥等が生じる場合がある。かかる欠陥がゼオライト細孔径に比較して著しく大きい場合、これらの欠陥を介して気体が透過することとなるため、気体の十分な分離性能を得ることが困難となる。

【0005】例えば清住らの報告（清住ら、触媒，vol. 134, No. 6, 368（1992））によれば、支持体の表面にゼオライトの1種であるシリカライト膜を製膜した分離膜においては、気体の分離係数がクヌッセンフローから推測される値とほぼ同じ値となっている。すなわち気体の透過はクヌッセンフロー型の透過パターンを示し、シリカライトの細孔ではなく、それよりも大きな欠陥を気体が透過していることを示唆している。また化学工学会第60年会研究発表講演要旨集，N109においては、He/N₂及びCO₂/N₂分離係数がクヌッセンフローから予測される値をわずかに越えているだけであり、支持体上に無欠陥膜が担持されているわけではなく、製膜が不十分であることが推測できる。

【0006】一方前述の特開平7-89714号公報には、セラミックス多孔体表面に面する気孔を埋めるゼオライト膜を作製することができることが示唆されているが、該膜の具体的製法、特性等についての記載が全くない。

【0007】そこで本発明は、ゼオライト膜に機械的強度を付与するために多孔質支持体に製膜されたゼオライト膜であって、多孔質支持体内部にゼオライト結晶を生成させた、製膜時あるいは熱処理中に欠陥が発生し難いゼオライト膜を提供することを目的とする。またかかるゼオライト膜の製造方法を提供することもさらなる目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は機械的強度に優

れた多孔質支持体の内部にゼオライト膜合成用のゾルまたはゲルを浸透させて結晶を生成させ、機械的強度を向上させるとともに高い気体分離能を維持したゼオライト膜を提供する。かかる多孔質支持体内部に結晶が生成したゼオライト膜は、製膜後の熱処理時のゼオライトと多孔質支持体との熱膨張率の差による応力の発生や熱分解性成分の燃焼除去時の応力の発生が緩和され、欠陥の発生が防止され、高い気体分離能を有する。すなわち請求項1記載の発明は、ゼオライト膜に機械的強度を付与するため多孔質支持体に製膜されたゼオライト膜であって、前記多孔質支持体の内部がゼオライト結晶を有することにより、高い気体分離能を有するゼオライト膜である。

【0009】請求項2は好ましい実施態様を示している。すなわち請求項2記載の発明は請求項1記載のゼオライト膜において、多孔質支持体の有効厚さが0.5mm以上であるものである。ゼオライト膜合成用原料混合物がゾルである場合には、多孔質支持体の有効厚さが0.5mm未満であると、以下に述べる理由によりゾルが多孔質支持体内に浸透していても欠陥が生じる場合がある。このため多孔質支持体の有効厚さが0.5mm以上であることは、多孔質支持体の内部に浸透させるゼオライト膜合成用原料混合物がゾルである場合に特に有用である。なおここでゾルとは、ゼオライトを形成するために加えられているシリカ、アルミナ等からなるコロイド粒子が細かく、液体中に完全に分散して流動性を示す系であり、一般に透明または半透明である。一方ゲルとは、ゾルと比較してコロイド粒子が大きいために液体が懸濁しているが、コロイド粒子間の相互作用が弱い固く固く流動性を保っている系をいう。ゾル、ゲルの変換はpH、原料の種類、濃度等の変化によって生じるが、一般にゼオライト合成に用いられるゲルはゾルと比較して高濃度である。

【0010】ゼオライト膜合成用原料混合物がゲルである場合には、上記のようにコロイド粒子の濃度が高いため、ゲルと結晶化（製膜化）後の体積には大きな変化がなく、ゲルが多孔質支持体の表面から内部の所定の個所まで均一に浸透していればその後の水熱処理等により、該多孔質支持体の表面から内部の該所定の個所まで連続した無欠陥のゼオライト膜を得ることができる。

【0011】しかしゼオライト膜合成用原料混合物がゾルである場合には、上記のようにコロイド粒子の濃度が低いため、ゲルと結晶化（製膜化）後の体積には大きな差があるため、欠陥のあるゼオライト膜が生じることがある。

【0012】図1-(1)、図1-(2)、図1-(3)、図1-(4)は多孔質支持体内部にゼオライト膜が製膜されていく様子を示した模式図である。図1-(1)のような多孔質支持体内部にゼオライト膜合成用ゾルを浸透させた後（図1-(2)）、該ゼオライト膜

合成用ゾル中で水熱処理を行うと、結晶化は多孔質支持体表面付近で始まる。製膜の初期段階で多孔質支持体の表面にはゼオライトが堆積して多結晶膜が形成され、多孔質支持体内部にも各所でゼオライト結晶が成長し始める（図1-(3)）。この際内部への結晶成長に比較して表面での製膜が速く進行する。このため内部に連続した膜が製膜される前に表面にゼオライト膜が製膜されてしまう。かかる状態になると多孔質支持体内部のゼオライト膜合成用ゾルと外部のゼオライト膜合成用ゾルとが遮断されてしまい、多孔質支持体内部へはゼオライト膜合成用ゾルがそれ以上供給されなくなる。かかる場合多孔質支持体内部への結晶の成長は、多孔質支持体表面に膜が製膜される前に、多孔質支持体内部に浸透していたゼオライト膜合成用ゾルによってのみ行われることとなる。このため製膜に十分な量のゼオライト膜合成用ゾルが多孔質支持体内部に浸透していれば結晶が成長してやがて連続したゼオライト膜となる（図1-(4)）。しかし結晶成長に十分な量のゼオライト膜合成用ゾルが多孔質支持体内部に浸透していない場合には、結晶成長が図1-(3)のような状態で停止してしまい、多孔質支持体内部に未製膜の部分が残存する場合が生ずるのである。かかる未製膜部分の残存したゼオライト膜エレメントを熱処理すると図2のように欠陥の生じやすい表面に製膜されたゼオライトにクラックが生じゼオライト膜を介しないで気体が透過する経路ができてしまい分離性能が大きく低下する原因となる場合がある。

【0013】このような欠陥を防止するためには、多孔質支持体内部に膜合成に十分な量のゼオライト膜合成用ゾルが浸透していればよい。しかしながら合成が進むとまず多孔質支持体表面がゼオライトで覆われてしまうため外部から多孔質支持体内部へのゼオライト膜合成用ゾルの供給は行われなくなる。したがって予め多孔質支持体内部での膜合成に十分な量のゼオライト膜合成用ゾルが、多孔質支持体表面での膜合成前に多孔質支持体内部に浸透している必要がある。このため多孔質支持体内部の細孔の容積は、多孔質支持体内部にゼオライト膜を形成するのに十分な量のゼオライト膜合成用ゾルを蓄えるだけの細孔容積が必要となる。しかし多孔質支持体の気孔率や細孔径を大きくして多孔質支持体の細孔の容積を大きくしたとしても、ゼオライト膜が覆うべき細孔の断面積が大きくなるため効果がない。多孔質支持体内部の細孔の容積は、多孔質支持体の有効厚さを厚くすることによって大きくすることができる。ここで多孔質支持体の有効厚さとはゼオライト膜合成用ゾルに接した一方の面と該一方の面と反対側の面との間の距離をさす。例えば多孔質支持体が板状の場合はゼオライト膜合成用ゾルに接した一方の面とこれと反対側の面との距離であり、円筒状の多孔質支持体ではゼオライト膜合成用ゾルと接した内側面または外側面と、外側面または内側面との距離であり、ハニカム、マルチ形状では隣接する連通孔を

仕切っている壁（多孔質支持体）の厚さをさす。したがって該一方の面のみならず該反対側の面がやはりゼオライト膜合成用ゾルと接している場合の有効厚さは、該一方の面と該反対側の面との距離の半分となる。なおマルチ形状とは例えば円柱、角柱等の多孔質支持体の内部に円柱形、角柱形等の連通孔が複数設けられたものをいう（図7参照）。

【0014】ある一定以上の有効厚さがあれば多孔質支持体内部の膜合成に十分な量のゼオライト膜合成用ゾルを多孔質支持体内部に蓄えることが可能となる。かかる多孔質支持体を用いてゼオライト膜を合成することにより、より再現性が高く分離性能の高いゼオライト膜を得ることができる。好ましい多孔質支持体の有効厚さは0.5mm以上、より好ましくは1mm以上である。多孔質支持体の有効厚さを0.5mm以上とすることにより、多孔質支持体内部にゼオライト膜合成用ゾルを浸漬させて水熱処理等を行った場合に無欠陥膜が多孔質支持体内部に製膜される。なお多孔質支持体の内部に無欠陥のゼオライト膜が合成されるには、ゼオライト膜合成用ゾルが多孔質支持体表面から0.5mm以上、より好ましくは1mm以上浸透していることが望ましい。

【0015】また本発明は多孔質支持体の内部にゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを浸透させ、多孔質支持体を水熱処理して結晶を生成させる方法により、高い気体分離能を有するゼオライト膜を形成する方法を提供する。すなわち従来は製膜は主に多孔質支持体の表面で行われ、多孔質支持体内部に結晶が生成することはなかった。このため製膜時には無欠陥の膜であっても、その後の熱処理によってクラックの発生や膜の剥離が生じやすく、高い気体分離能を示す膜を製造することが困難であった。本発明の製造方法によれば、ゼオライト膜は多孔質支持体内部に製膜されるので、製膜後の熱処理時の応力の発生が緩和され、欠陥の発生が防止され、高い気体分離能を有する。すなわち請求項3記載の発明は、多孔質支持体の内部に、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを浸透させ、該多孔質支持体を水熱処理して結晶を生成させ、高い気体分離能を有するゼオライト膜を形成するゼオライト膜の製造方法である。

【0016】請求項4、請求項5、請求項6は前記ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを多孔質支持体内部に浸透させるための好ましい実施態様を示している。かかる方法によってゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルは多孔質支持体内部に浸透し、その後の熱処理によってもゼオライト膜は膜欠陥を生じることなく高い気体分離能を維持する。すなわち請求項4記載の発明は、請求項3記載の方法において、多孔質支持体の内部にゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを強制的に注入することにより行う製造方法である。請求項5記載の発明は、請求項4記載の方法において、強制的な注入が、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを高圧で多孔質支持体に対して吐出さ

せ、多孔質支持体内部に注入すること、である製造方法である。請求項6記載の発明は、請求項4記載の方法において、強制的な注入が、多孔質支持体の内部の気泡を脱泡操作により除去し、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを多孔質支持体の内部に注入すること、である製造方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】ゼオライト膜は気体分離性に優れているが、機械的強度が弱いので、一般に機械的強度の強い多孔質支持体表面に被覆して使用されている。しかし被覆後の熱処理による応力の発生等により膜欠陥を生じる場合が多く、ゼオライトが本来的に有する気体分離能が損なわれる結果となる。本発明に係るゼオライト膜は、多孔質支持体の表面でなく多孔質支持体内部に浸透させることによりかかる膜欠陥が生じることを防止し、機械的強度を向上させるとともに気体分離能を維持するものである。以下本発明に係るゼオライト膜及びその製造方法について説明する。

【0018】本発明に係るゼオライト膜の原料となるゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルには例えば以下の原料を用いることができる。すなわちシリカ源としてケイ酸ナトリウム、シリカゾル、メタケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウム、水ガラス、メタケイ酸カリウム、シリコンアルコキシド等、アルミナ源として硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等、アルカリ金属源として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等である。これらの中から目的とするゼオライトの種類、組成にしたがって、シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属源を任意に選択することができる。さらに結晶化促進剤として例えば、テトラプロピルアンモニウムブロマイド（TPABr）、テトラブチルアンモニウムブロマイド等を用いることができる。なお本発明に用いられるゼオライト膜はどのような組成のものであってもよい。例えばアルミナ成分を含有しない特殊なゼオライトであってもよい。またシリカ、アルミナ以外に、酸化チタン、酸化ガリウム、酸化鉄、酸化イットリウム等を含有するゼオライトであってもよい。

【0019】ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルは常法にしたがって調製される。例えばゼオライトA型合成用のゲルは以下の方法により調製できる。すなわちアルミン酸ナトリウム（ NaAlO_2 、87%）を水に溶解し、これにシリカゾル（ SiO_2 、30%）を添加する。この混合物を30分間攪拌して均一にした後水酸化ナトリウム溶液を添加すると、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.5$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=246$ なる組成を有するゲルが生成する。本発明に用いることのできるゼオライトとしては例えば、ZSM-5、シリカライト、ゼオライトA型、ゼオライトY型等のような種類でもよい。

【0020】本発明に係る多孔質支持体としては、連通気孔を有するものであることが必要であり、連通気孔を有していれば、例えば空孔が針状のものが連なったものであってもよい。また物性的には機械的強度が高かつ水熱処理及びその後の熱処理において安定に存在し得る材質であることが必要であり、例えばアルミナ、ムライト、コーディライト等のセラミック、多孔質ステンレス等の金属・合金類、多孔質ガラス等を用いることができる。また多孔質支持体の形状は、その内部でゼオライトの結晶が生成するものであればよく、膜状、板体状、筒体状、ベレット状、粒子状、中空糸状、織布状、不織布状、ハニカム状等の種々の形状とすることができる。また多孔質支持体の製造方法は特に限定されず、例えばプレス成形、押出し成形、スリップキャスト等、多孔質支持体の形状にあわせて任意に選択することができる。

【0021】ゼオライト膜合成用ゾルを多孔質支持体内部に浸透させるためには、多孔質支持体の有効厚さは0.5mm以上であることが好ましく、より好ましくは1mmである。多孔質支持体の有効厚さが0.5mm以上であれば多孔質支持体内部の膜合成に十分な量のゼオライト膜合成用ゾルを蓄えることが可能となり、多孔質支持体の表面から内部の所定の厚さまで連続した無欠陥のゼオライト膜を得ることができる。なお水熱処理等の後に多孔質支持体内部に生成したゼオライト膜の所定の厚さは特に限定はしないが、多孔質支持体表面から略0.5 μ m～50 μ mの任意の厚さが好ましい。該膜厚はあまり薄すぎると破損しやすくなるが、破損しないならば薄い方が気体透過性がよく、略5～30 μ mの任意の厚さがより好ましい。またゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを多孔質支持体内部に浸透させるためには、多孔質支持体の細孔径が0.03～20 μ m、気孔率が10～60%であることが好ましい。さらにより好ましくは、細孔径が0.06～10 μ m、気孔率が20～40%のものである。細孔径が0.03～20 μ m及び気孔率が10～60%である多孔質支持体は、多孔質支持体内部にゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルが十分浸透し、かつゼオライトによる効率的かつ容易な気体の分離を妨げることがない。

【0022】次にゼオライトを多孔質支持体内部に浸透させる方法について説明する。従来の、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを多孔質支持体表面に塗布する方法では、多孔質支持体内部に結晶を生成する成分が浸透しないため、ゼオライトの結晶化は多孔質支持体表面でのみ進行し、製膜は主に支持体表面で行われていた。このため製膜時には無欠陥膜であっても、熱処理中にクラックの発生や膜の剥離が生じ、ゼオライト膜の有する気体分離能が損なわれていた。本方法によればこのような欠陥の発生を防止し、高い気体分離能を有するゼオライト膜を得ることができる。

【0023】ゼオライト膜の原料となるゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを多孔質内部に浸透させることができばどのような方法でもよい。例えばやや長時間を要するが、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲル中に多孔質支持体を浸漬し、毛管凝縮作用によりゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを多孔質支持体内部に浸透せしめ、所定の時間放置した後水熱処理を行う方法を採用することもできる。

【0024】しかしゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを多孔質内部に浸透させる方法としては、多孔質支持体の内部にゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを物理的に強制的に注入する方法が好ましい。強制的に注入することにより、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルの多孔質支持体内部への浸透を短時間で効率的かつ再現性良く行うことができる。さらにゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルの多孔質支持体内部への浸透量のコントロールをより容易に行うことができる。

【0025】強制的な注入方法としては、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを高圧で多孔質支持体表面に対して吐出させ、その吐出圧により多孔質支持体内部に注入する方法がより好ましい。ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを吐出させるためには例えばポンプを用いることができる。該方法による場合、その後の熱処理に耐えかつ良好な気体分離能を維持するゼオライト膜とするための条件は、ゾルまたはゲルの組成、多孔質支持体の材質、細孔径、気孔率等にもよるが、例えばポンプ圧約0.5～10kgf/cm²の任意の圧力で約10分～5時間の任意の時間吐出させるのが好ましい。かかる圧力、時間であれば、無欠陥膜を生成するに十分な量のゼオライト膜合成用ゾルを、有効厚さ0.5mm以上の多孔質支持体内部に浸透させることができる。

【0026】強制的な注入のより好ましい他の方法としては、多孔質支持体の内部の気泡を脱泡操作により除去し、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを多孔質支持体の内部に注入する方法がある。本方法は多孔質支持体中に存在する気泡を例えば真空ポンプ等で除去することにより、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを多孔質支持体内部に容易に浸透させるものである。より具体的には例えば次のように行うことができる。すなわち容器にゼオライト膜合成用ゾルをいれ、このゾル中に多孔質支持体を浸漬させ、容器を真空ポンプを用いて低圧、好ましくは約20mmHg以下の任意の圧力にする。かかる減圧下で約1～10時間の任意の時間保持することにより、無欠陥膜を生成するに十分な量のゼオライト膜合成用ゾルを、有効厚さ0.5mm以上の多孔質支持体内部に浸透させることができる。なお上記容器は減圧下での耐性を有するものであればどのようなものであってもよい。

【0027】前記の、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを高圧で吐出させる方法及び多孔質支持体の内部の気

泡を脱泡操作により除去する方法によれば、短時間で効率よくかつ再現性良くゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを多孔質支持体内部に浸透させることができ、かつ浸透量を容易にコントロールすることができる。かかるゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルの多孔質支持体内部への浸透後水熱処理を行い、多孔質支持体内部に結晶を生成し製膜することで、その後の熱処理等による応力の発生を緩和することができ、膜欠陥の発生を防止してゼオライトの気体分離能を維持することができる。なおゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルが多孔質支持体内部に浸透すればよいのであり、ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルが多孔質支持体表面に付着していても差し支えない。またゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルは多孔質支持体表面に存在する全細孔から内部に浸透することが必要である。そうでなければゼオライト膜の細孔より径の大きい多孔質支持体の細孔から気体が流出することとなり、ゼオライト膜の有する気体分離能を維持することが不可能だからである。

【0028】ゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルが内部に浸透した多孔質支持体の水熱処理は常法にしたがって行うことができる。例えば多孔質支持体を80～500℃の任意の温度にて3～180時間の任意の時間、単に熱水またはオートクレーブ内の熱水中に浸漬するか、流通する加熱水蒸気内に置くことにより行うことができる。さらにはゼオライト膜合成用ゾルまたはゲル中でそのまま水熱処理を行ってもよい。前記水熱処理の後、添加した結晶化促進剤等の熱分解性の不純物を除去するために熱処理を行う。熱処理は常法により例えば500～1000℃の任意の温度環境で1～10時間の任意の時間焼成することにより行う。かかる工程により多孔質支持体内部にゼオライト膜が生成する。

【0029】上述の通り従来の多孔質支持体表面にゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを塗布する方法では、該熱処理時に膜欠陥等が生じるのであるが、多孔質支持体内部にゼオライト膜合成用ゾルまたはゲルを浸透させることにより、かかる膜欠陥等が生じることを防止し、機械的強度が向上するとともに高い気体分離能を維持したゼオライト膜が得られる。

【0030】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、以下の実施例は本発明を何等制限するものではない。なお図3は実施例に係る、混合気体の分離試験及び純気体の透過試験を行うための多孔質支持体を組み込んだエレメント、の模式図である。

【0031】＜実施例1＞TPABr、水酸化ナトリウムを蒸留水に溶解させた溶液に、コロイダルシリカ（カタロイド（Cataloid）SI-30、触媒化成（株）製）を添加し、均一に攪拌して合成用のゾルを調製した。該ゾルの組成は0.1TPABr-0.05Na₂O-SiO₂-80H₂Oの比とした。図3を参照し

て、該ゾルの入った容器に、円筒状で外側面をシールして外側面が該ゾルと接しないようにしたアルミナ多孔質支持体7（外径は10mm、内径は7mmであり多孔質支持体の有効厚さは1.5mmである。また長さは100mm、平均細孔径は約0.8μm、気孔率は33%であり、99.9%がアルミナ質である。）を浸漬し、容器内を真空ポンプで10mmHgに減圧し、6時間保持した。その後アルミナ多孔質支持体7を、該ゾルとともにオートクレーブに入れて170℃で72時間水熱処理を行い、円筒状のアルミナ多孔質支持体7の内側面8からアルミナ多孔質支持体7の内部にゼオライト膜9を製膜した。製膜後、ゼオライト膜9を担持したアルミナ多孔質支持体7を80℃の温水で洗浄し、さらに超音波洗浄し、蒸留水置換した後、100℃で24時間乾燥した。その後600℃で2時間焼成し、結晶中のTPABrを除去して試料①とした。図3は、ゼオライト膜9が内側面8からアルミナ多孔質支持体7の内部に浸透した様子を模式的に示している。ゼオライト膜9はX線回折（XRD）解析の結果、シリカライトであることが確認された。またアルミナ多孔質支持体7の破断面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果、アルミナ多孔質支持体7の内部に結晶が生成していることが確認された。内部の結晶の厚さは内側面8から約30μmであった。またゼオライト膜9の細孔径は、X線回折の結果より約0.6nmと考えられ、これは一般的にいわれるシリカライトの細孔径とほぼ一致した。図4はゼオライト膜9が内部に浸透したアルミナ多孔質支持体7の断面のSEM像を示す図である。この試料①を用い、室温（25℃）にて、二酸化炭素、窒素混合気体の分離試験を行い、分離係数（CO₂/N₂）及び透過係数を測定した。すなわち図3に示すように円筒状のアルミナ多孔質支持体7の一方の開口をアクリル板10で密閉し、他方の開口をスウェージロック11を介してガスクロマトグラフに連結する。二酸化炭素10容量%、窒素90容量%の混合気体を円筒状のアルミナ多孔質支持体7の外側面側から供給し、ゼオライト膜9を透過した気体をガスクロマトグラフで分析し、次式により透過係数を算出した。

【0032】

【数1】

$$P = \frac{Q}{(p_1 - p_2) \cdot A \cdot t}$$

【0033】ここでPは透過係数（mol/m²・s・Pa）、Qは透過量（mol）、p₁は供給側圧力（Pa）、p₂は透過側圧力（Pa）、Aは膜面積（m²）、tは時間（s）を表す。

【0034】また次式により分離係数を算出した。

【0035】

【数2】

$$\alpha = \frac{C_{a2} / C_{b2}}{C_{a1} / C_{b1}}$$

【0036】ここで α は分離係数、 C_{a1} は透過前の CO_2 濃度、 C_{b1} は透過前の N_2 濃度、 C_{a2} は透過後の CO_2 濃度、 C_{b2} は透過後の N_2 濃度を表す。

【0037】結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

サンプル名	分離係数 CO_2/N_2	透過係数 $mol/m^2 \cdot s \cdot Pa$
試料①	3.8	0.36×10^{-8}
試料②	3.0	0.48×10^{-8}
試料③	2.7	0.60×10^{-8}
試料④	1.3	0.80×10^{-8}

【0039】＜実施例2＞実施例1と同一の合成用ゾルを、加圧ポンプを用いて吐出圧 $3 kgf/cm^2$ で1時間、実施例1と同一のアルミナ多孔質支持体7の内側面8に対して吐出させ、さらに実施例1と同一の方法で製膜した。その後実施例1と同一の工程で洗浄、超音波洗浄、置換、乾燥、焼成し、試料②とした。ゼオライト膜9はXRD解析の結果、シリカライトであることが確認された。またアルミナ多孔質支持体7の破断面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果、アルミナ多孔質支持体7の内部に結晶が生成していることが確認された。内部の結晶の厚さは内側面8から約 $10 \mu m$ であった。またゼオライト膜9の細孔径は、X線回折の結果より約 $0.6 nm$ と考えられ、これは一般的にいわれるシリカライトの細孔径とほぼ一致した。この試料②を用いて実施例1と同一の二酸化炭素、窒素混合気体の分離試験を行った。結果を表1に示す。

【0040】＜実施例3＞実施例1と同一の合成用ゾルに実施例1と同一のアルミナ多孔質支持体7を浸漬し、24時間放置し、さらに実施例1と同一の方法で製膜した。その後実施例1と同一の工程で洗浄、超音波洗浄、置換、乾燥、焼成し、試料③とした。ゼオライト膜9はXRD解析の結果、シリカライトであることが確認された。またアルミナ多孔質支持体7の破断面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果、アルミナ多孔質支持体7の内部に結晶が生成していることが確認された。内部の結晶の厚さは内側面8から約 $7 \mu m$ であった。またゼオライト膜9の細孔径は、X線回折の結果より約 $0.6 nm$ と考えられ、これは一般的にいわれるシリカライトの細孔径とほぼ一致した。この試料③を用いて実施例1と同一の二酸化炭素、窒素混合気体の分離試験を行った。結果を表1に示す。

【0041】＜比較例1＞実施例1と同一の合成用ゾルに実施例1と同一のアルミナ多孔質支持体7を浸漬し、

30分間放置し、さらに実施例1と同一の方法で製膜した。その後実施例1と同一の工程で洗浄、超音波洗浄、置換、乾燥、焼成し、試料④とした。ゼオライト膜はXRD解析の結果、シリカライトであることが確認された。またアルミナ多孔質支持体7の破断面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果、結晶はアルミナ多孔質支持体7の内側面8にのみ生成しており、アルミナ多孔質支持体7の内部には結晶が生成していないことが確認された。またゼオライト膜の細孔径は、X線回折の結果より約 $0.6 nm$ と考えられ、これは一般的にいわれるシリカライトの細孔径とほぼ一致した。図5はゼオライト膜が内側面8にのみ存在するアルミナ多孔質支持体7の断面のSEM像を示す図である。この試料④を用いて実施例1と同一の二酸化炭素、窒素混合気体の分離試験を行った。結果を表1に示す。

【0042】実施例1～3の場合は、分離係数がそれぞれ3.8、3.0、2.7、とクヌッセンフローから予測される値（0.8）より非常に大きく、シリカライトの細孔での表面吸着による拡散を示唆している。また分離係数、透過係数の再現性も良く、ゼオライト膜9が気密であることが確認できる。特にアルミナ多孔質支持体7の内部の気泡を脱泡操作により除去する方法による場合が分離係数が最も高く、該方法の有効性が確認できる。

【0043】一方比較例1の場合は、分離係数、透過係数の再現性が低く、分離係数が1に近い値となり、分離性能をほとんど示さない。すなわちアルミナ多孔質支持体1とゼオライト膜との気密性が実施例1～3の場合と比較して小さいことを示唆している。すなわち焼成の際、ゼオライトと多孔質支持体との熱膨張率の差等により発生する応力により膜欠陥が発生しやすいことが示唆される。

【0044】＜実施例4＞実施例1の試料①を組み込んだエレメント（図3参照）を用い室温（ $25^\circ C$ ）にて、ゼオライト膜9の、二酸化炭素、窒素、酸素、ヘリウム、水素、メタン、プロパンの各純気体の透過試験を行い、透過係数比を測定した。なお透過係数比とは各純気体の透過係数の比を表す。結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

気体／気体	透過係数比
CO ₂ /O ₂	2. 2
CO ₂ /CH ₄	2. 0
CO ₂ /C ₃ H ₈	11. 4
He/N ₂	2. 3
He/O ₂	2. 2
H ₂ /N ₂	2. 2
H ₂ /O ₂	2. 2
H ₂ /C ₃ H ₈	11. 3
N ₂ /C ₃ H ₈	5. 1
O ₂ /C ₃ H ₈	5. 2
CH ₄ /C ₃ H ₈	5. 8

*【0046】表2から実施例1の試料①のゼオライト膜9は、種々の気体の分離に有効であることが確認できる。

【0047】＜実施例5～12、比較例2～6＞次に表3に示す各種形状の多孔質支持体（99. 9%がアルミナ質）を用いてゼオライト膜を製膜した。

【0048】

【表3】

*

	形 状	外径(mm)	内径(mm)	長さ(mm)	幅(mm)	有効厚さ(mm)	平均細孔径(μm)	気孔率(%)
実施例5	円 筒	10	7	100	—	1. 5	0. 8	33
実施例6	円 筒	10	8	100	—	1. 0	0. 8	33
実施例7	円 筒	10	9	100	—	0. 5	0. 8	33
実施例8	円 筒	10	8	100	—	1. 0	0. 1	37
実施例9	板 状	—	—	100	10	0. 5	0. 25	39
実施例10	円 筒	10	8	100	—	1. 0	0. 25	39
実施例11	板 状	—	—	100	10	0. 5	1. 5	37
実施例12	円 筒	10	8	100	—	1. 0	1. 5	37
比較例2	円 筒	1	0. 7	100	—	0. 15	0. 8	33
比較例3	マルチ	30	4. 5	100	—	0. 4 (最も薄い部分)	0. 8	33
比較例4	板 状	—	—	100	10	0. 3	0. 1	39
比較例5	板 状	—	—	100	10	0. 3	0. 25	40
比較例6	板 状	—	—	100	10	0. 3	1. 5	38

【0049】TPABr、水酸化ナトリウムを蒸留水に溶解させた溶液に、コロイダルシリカ（カタロイド（Cataloid）SI-30、触媒化成（株）製）を添加し、均一に攪拌して合成用のゾルを調製した。該ゾルの組成は0. 1TPABr-0. 05Na₂O-SiO₂-80H₂Oの比とした。該ゾルの入った容器に、円筒状で外側面をシールして内側面のみが該ゾルと接するようにしたアルミナ多孔質支持体（実施例5～8、10、12、比較例2）、板状で一方の面のみが該ゾルと接するように他方の面をシールしたアルミナ多孔質支持体（実施例9、11、比較例4～6）、マルチ形状で外側面（図7参照）をシールして内側面のみが該ゾルと接するようにしたアルミナ多孔質支持体（比較例3）を浸漬

し、該容器内を真空ポンプで10mmHgに減圧し、6時間保持した。なお比較例3のマルチ形状は外径30mm、長さ100mmの円柱（多孔質支持体）の内部に内径4. 5mmの円柱形の連通孔が19個設けられたものである。隣接する連通孔の有効厚さは最も薄い部分で0. 4mmである。図7はマルチ形状の多孔質支持体の断面の模式図である。その後各アルミナ多孔質支持体を、該ゾルとともにオートクレーブに入れて170℃で72時間水熱処理を行い、円筒状のアルミナ多孔質支持体の内側面からアルミナ多孔質支持体の内部に、板状のアルミナ多孔質支持体の一方の面からアルミナ多孔質支持体の内部に、マルチ形状のアルミナ多孔質支持体の内側面からアルミナ多孔質支持体の内部に、それぞれゼオ

ライト膜を製膜した。製膜後、ゼオライト膜を担持した各アルミナ多孔質支持体を80℃の温水で洗浄し、さらに超音波洗浄し、蒸留水置換した後、100℃で24時間乾燥した。その後600℃で2時間焼成し、結晶中のTPABrを除去して試料とした。各多孔質支持体に製*

* 膜されたゼオライト膜はX線回折(XRD)解析の結果、シリカライトであることが確認された。かかる各ゼオライト膜の製膜状態のSEM観察結果を表4に示す。
【0050】
【表4】

	製膜状態	透過係数 (mol/m ² ・S・Pa)	分離係数 (CO ₂ /N ₂)
実施例5	○	1.0×10 ⁻⁸	3.5
実施例6	○	3.0×10 ⁻⁸	2.4
実施例7	○	—	—
実施例8	○	3.0×10 ⁻⁸	2.5
実施例9	○	—	—
実施例10	○	3.6×10 ⁻⁸	2.2
実施例11	○	—	—
実施例12	○	3.6×10 ⁻⁸	2.4
比較例2	×	—	—
比較例3	×	—	—
比較例4	×	11.6×10 ⁻⁸	1.0
比較例5	×	13.6×10 ⁻⁸	1.0
比較例6	×	102.9×10 ⁻⁸	1.0

【0051】(製膜性の評価基準)

○: 欠陥が認められない。

【0052】×: 欠陥が認められる。

【0053】なお欠陥とは多孔質支持体に未製膜部分があたり、クラックの発生や膜の剥離により実用不可能と認められる場合をいう。

【0054】この結果より、多孔質支持体の有効厚さが0.5mm未満の場合には、SEM観察でも確認できるような未製膜部分や膜の剥離等の欠陥が存在する。これに対して、多孔質支持体の有効厚さが0.5mm以上であれば、ゼオライト膜は薄い部分でも10μm以上の厚さで製膜されていることが確認でき、欠陥も確認できない。またマルチ形状においては、有効厚さが0.5mm未満の部分有し、かかる部分で膜の欠陥を生じる。

【0055】上記の製膜された各多孔質支持体のうち実施例5、6、8、10、12、比較例4、5、6について、室温(25℃)にて、二酸化炭素、窒素混合気体の分離試験を行い、分離係数(CO₂/N₂)及び透過係数を測定した。すなわち円筒状の多孔質支持体については、図3に示すようにアルミナ多孔質支持体7の一方の開口をアクリル板10で密閉し、他方の開口をスウェージロック11を介してガスクロマトグラフに連結する。二酸化炭素10容量%、窒素90容量%の混合気体を円筒状のアルミナ多孔質支持体7の外側面側から供給し、ゼオライト膜9を透過した気体をガスクロマトグラフで分析し、式(数1)により透過係数を算出した。また式(数2)により分離係数を算出した。また板状の多孔質

支持体については、図6に示すようにセル19内に多孔質支持体を固定して気体透過を行い分離係数、透過率を算出した。さらにマルチ形状の多孔質支持体については、図7に示すマルチ形状のアルミナ多孔質支持体22を、図3の場合と同様に、一方の開口をアクリル板で密閉し、他方の開口をスウェージロックを介してガスクロマトグラフに連結し、二酸化炭素10容量%、窒素90容量%の混合気体を円筒状のアルミナ多孔質支持体の外側面23側から供給し、分離係数、透過率を算出した。結果を表4に示す。

【0056】表4より膜に欠陥が認められない場合は分離性能が良好であった。これに対し膜に欠陥が認められる場合は分離性能を示さない。すなわちこの欠陥を介して気体が透過していると考えられる。上記の結果から多孔質支持体の有効厚さが0.5mm以上、特に1mm以上では高い分離性能を示す膜が製膜されていることが確認できた。

【0057】

【発明の効果】多孔質支持体内部にゼオライト膜合成用のゾルまたはゲルを浸透させ、多孔質支持体内部にゼオライトの結晶を生成させることにより、その後の熱処理による膜欠陥の発生を防止することができる。すなわち従来多孔質支持体の表面にのみゼオライトを製膜した場合は、その後の熱処理によるゼオライトと多孔質支持体との熱膨張率の差等により発生する応力により膜欠陥が発生したが、単に多孔質支持体内部にゼオライト膜を生成させることにより、上記膜欠陥の発生を防止し、機械

的強度を向上させるとともに高い気体分離能を維持するゼオライト膜を得ることができる。特に多孔質支持体の有効厚さが0.5mm以上である場合、この多孔質支持体内部にゼオライト膜を合成することで、完全に連続したゼオライト膜が担持され、熱処理後も欠陥が発生することなく高い分離性能を示すゼオライト膜が再現性良く得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1-(1)は多孔質支持体を表す。図1-(2)は多孔質支持体内部にゼオライト膜合成用ゾルが浸透した状態を示す。図1-(3)は多孔質支持体内部にゼオライト膜が生成を始めた状態を示す。図1-(4)は多孔質支持体内部に連続的なゼオライト膜が形成された状態を示す。

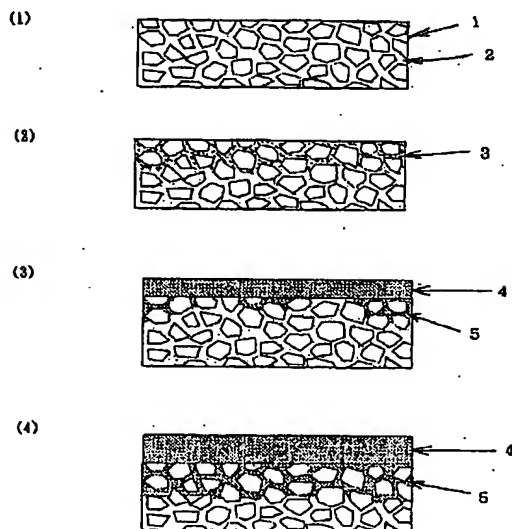
【図2】多孔質支持体表面に製膜されたゼオライトにクラックが生じた状態を示す。

【図3】本発明の実施例に係る、混合気体の分離試験及び純気体の透過試験を行うための円筒状のアルミナ多孔質支持体を組み込んだエレメント、の模式図である。

【図4】本発明の実施例に係る、アルミナ多孔質支持体と該アルミナ多孔質支持体の内部に浸透したゼオライト膜、の断面のSEM像（セラミック材料の組織）を示す写真である。

【図5】本発明の実施例に係る、アルミナ多孔質支持体と該アルミナ多孔質支持体の内側面にのみ存在するゼオライト膜、の断面のSEM像（セラミック材料の組織）*

【図1】



*を示す写真である。

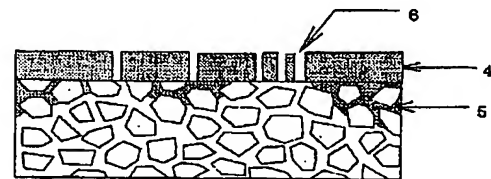
【図6】本発明の実施例に係る、混合気体の分離試験及び純気体の透過試験を行うための板状のアルミナ多孔質支持体を組み込んだセル、の模式図である。

【図7】本発明の実施例に係るマルチ形状の多孔質支持体の断面の模式図である。

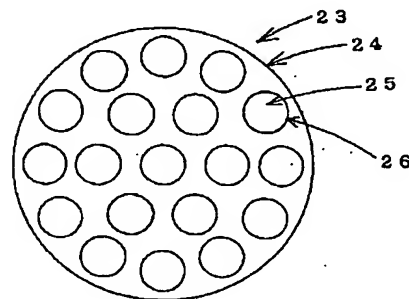
【符号の説明】

- 1、7、20 多孔質支持体
- 2 多孔質支持体内部の細孔
- 3 ゼオライト膜合成用ゾル
- 4、5、9、13、16、21 ゼオライト膜
- 6 クラック
- 8、12、15 多孔質支持体の内側面
- 10 アクリル板
- 11 スウェージロック
- 14 多孔質支持体の内部と該内部に浸透したゼオライト膜
- 17、18 ゼオライトの浸透していない多孔質支持体内部
- 19 セル
- 22 固定用ゴム
- 23 マルチ形状の多孔質支持体
- 24 マルチ形状の多孔質支持体の外側面
- 25 マルチ形状の多孔質支持体の連通孔
- 26 マルチ形状の多孔質支持体の内側面

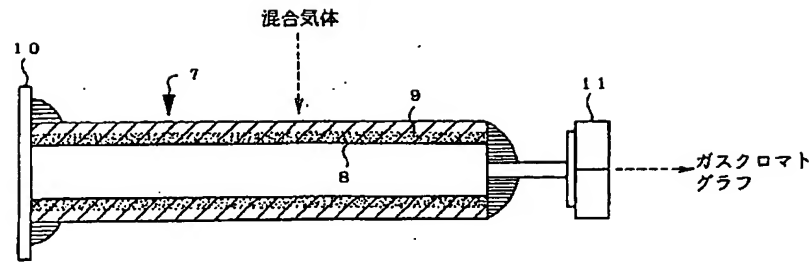
【図2】



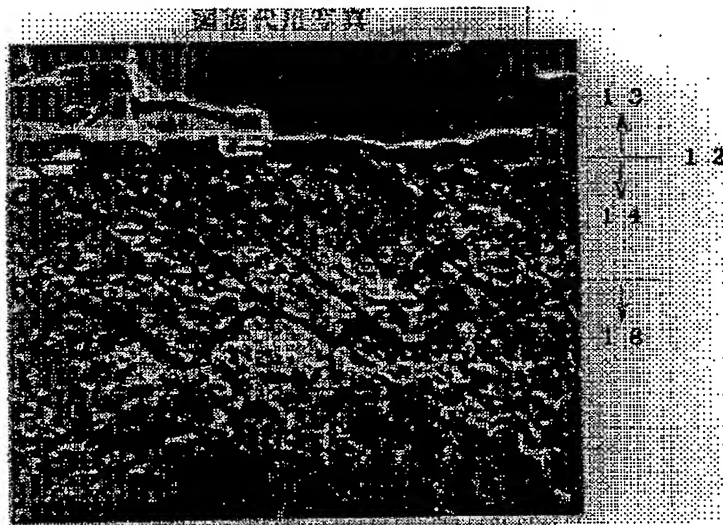
【図7】



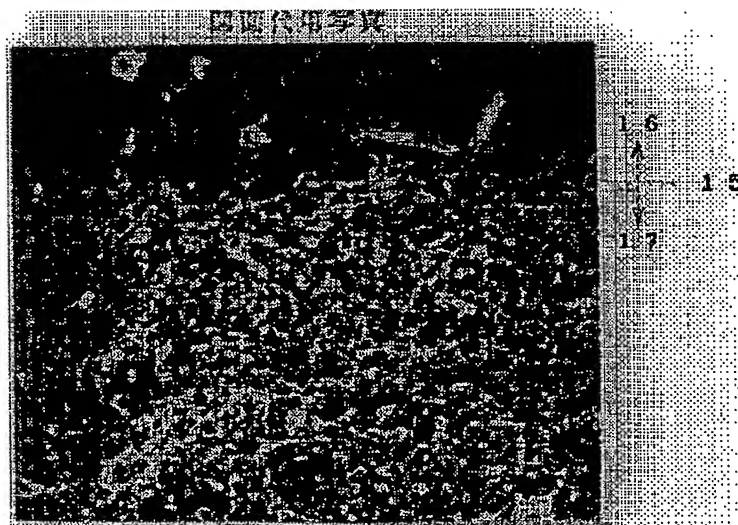
【図3】



【図4】

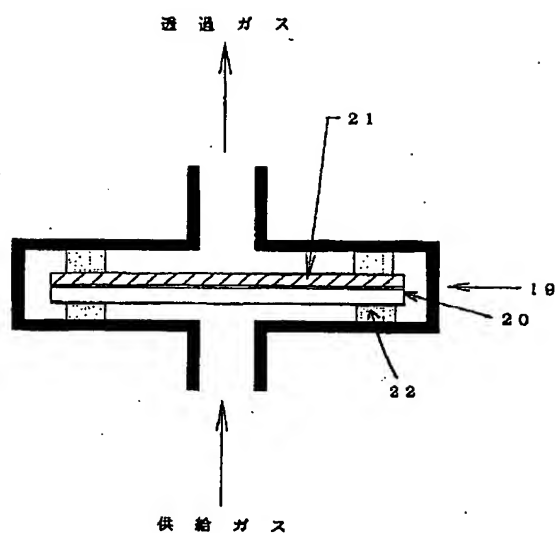


【図5】



BEST AVAILABLE COPY

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 亀井 裕二
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
内

(72)発明者 田口 久富
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
内

(72)発明者 平野 裕司
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
内

JAPANESE

[JP,09-202615,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Zeolite film which is zeolite film produced by the porosity base material in order to give a mechanical strength to the zeolite film, and is characterized by having high gas separability when the interior of said porosity base material has a zeolite crystal.

[Claim 2] Zeolite film according to claim 1 characterized by the effective thickness of said porosity base material being 0.5mm or more.

[Claim 3] The manufacture approach of the zeolite film characterized by forming in the interior of a porosity base material the zeolite film which the sol for zeolite film composition or gel is made to permeate, carries out hydrothermal processing of this porosity base material, is made to generate a crystal, and has high gas separability.

[Claim 4] The manufacture approach according to claim 3 characterized by what said osmosis is what is performed by pouring compulsorily said sol for zeolite film composition or gel into the interior of said porosity base material.

[Claim 5] The manufacture approach according to claim 4 that said thing [pouring in compulsorily] is characterized by making said sol for zeolite film composition or gel breathe out to said porosity base material with high voltage, and pouring into the interior of said porosity base material.

[Claim 6] The manufacture approach according to claim 4 that said thing [pouring in compulsorily] is characterized by for degassing actuation removing the air bubbles inside said porosity base material, and pouring said sol for zeolite film composition or gel into the interior of said porosity base material.

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,09-202615,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the zeolite film, the zeolite film which a porosity base material is made to support in detail and which has high gas separability that it sets in process and is hard to generate a defect, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The zeolite film is polycrystal film which zeolite crystals overlap and generally becomes film-like. This zeolite film has several angstroms pore during the crystal. For this reason, the application to demarcation membranes, such as gas separation by the molecular sieve using this pore and a pervaporation, a membrane reactor, or a gas sensor etc. is considered. Furthermore, the zeolite is excellent in thermal resistance and chemical resistance, and the application as gas permeation membrane in an elevated temperature is especially expected also in the above-mentioned application from pore size being almost uniform.

[0003] By the way, since the relation during a zeolite crystal was weak and the mechanical strength was weak, the film formed by the zeolite crystal independent was difficult for using as a demarcation membrane. For this reason, the activity with the gestalt which made the porous base material support a zeolite from the former has been considered. For example, a mixed sol is covered to porosity support, itself or after carrying out temporary quenching and gelling. How to carry out hydrothermal processing of this support at 80-500 degrees C by the hot water middle class, and calcinate and manufacture at 400-1300 degrees C (JP,4-80726,B), This aquosity gel mixture by carrying out heating etc., without producing a turbulent flow by contacting support into the aquosity gel mixture which consists of the source of a zeolite frame metal, a source of alkali metal, and water How (JP,6-99044,A) to deposit the zeolite film on this support, The suspension of alkali metal, silicon and the sol containing the component of aluminum, or gel is applied to a ceramic porous body base front face, and there is a method (JP,7-89714,A) of manufacturing the zeolite film etc. by being exposed into a steam.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, these approaches heat-treat in order to remove the impurity of pyrolysis nature, such as a crystallization accelerator which carried out film production adding after mixing. Under the present circumstances, at the time of film production, since stress occurs by expansion accompanying combustion of the difference of the coefficient of thermal expansion of a zeolite and a base material, or a pyrolysis nature component etc. even if defect-free, the film defect by generating of the crack in the interface of the grain boundary or a base material, and a crystal and exfoliation of the film etc. may arise. Since a gas will penetrate through these defects as compared with zeolite pore size when [remarkable] large, this defect becomes difficult [it / to obtain gaseous sufficient separation engine

performance].

[0005] For example, according to Kiyozumi's and others report (Kiyozumi et al., a catalyst, vol.134, No.6,368 (1992)), in the demarcation membrane which produced the Silicalite film which is one sort of a zeolite on the surface of a base material, the gaseous separation factor serves as a value guessed from a KUNUSSEN flow, and the almost same value. That is, it has suggested that gaseous transparency shows the transparency pattern of a KUNUSSEN flow mold, and the gas is penetrating not the pore of Silicalite but the bigger defect than it. Moreover, in the collection of the 60th annual convention research presentation lecture summaries of the Society of Chemical Engineers, Japan, and N109, it is not only over the value helium/N₂ and CO₂/N₂ separation factor is predicted to be from a KUNUSSEN flow slightly, the defect-free film is not necessarily supported on the base material, and it can guess that film production is inadequate.

[0006] On the other hand, although it is suggested to above-mentioned JP,7-89714,A that the zeolite film which buries the pore which faces a ceramic porous body front face is producible, there is no publication about the concrete process of this film, a property, etc.

[0007] Then, this invention is the zeolite film produced by the porosity base material, in order to give a mechanical strength to the zeolite film, and it aims at offering the zeolite film which a defect cannot generate easily during the time of the film production which made the zeolite crystal generate inside a porosity base material, or heat treatment. Moreover, also let it be the further object to offer the manufacture approach of this zeolite film.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention makes the sol or gel for zeolite film composition permeate the interior of the porosity base material excellent in the mechanical strength, makes a crystal generate, and it offers the zeolite film which maintained high gas separability while raising a mechanical strength. Generating of the stress by the difference of the coefficient of thermal expansion of the zeolite at the time of heat treatment after film production and a porosity base material and generating of the stress at the time of combustion clearance of a pyrolysis nature component are eased, generating of a defect is prevented, and the zeolite film which the crystal generated inside this porosity base material has high gas separability. That is, invention according to claim 1 is the zeolite film produced by the porosity base material in order to give a mechanical strength to the zeolite film, and when the interior of said porosity base material has a zeolite crystal, it is zeolite film which has high gas separability.

[0009] Claim 2 shows the desirable embodiment. That is, in the zeolite film according to claim 1, the effective thickness of a porosity base material of invention according to claim 2 is 0.5mm or more. When the raw material mixture for zeolite film composition is a sol, even if the sol has permeated in a porosity base material for the reason described below that the effective thickness of a porosity base material is less than 0.5mm, a defect may arise. For this reason, it is useful that the effective thickness of a porosity base material is 0.5mm or more, especially when the raw material mixture for zeolite film composition made to permeate the interior of a porosity base material is a sol. In addition, the colloidal particle which consists of a silica currently added in order to form a zeolite, an alumina, etc. is fine, and a sol is a system which distributes thoroughly and shows a fluidity in a liquid, and, generally is transparent or translucent here. On the other hand, although the liquid has suspended gel since the colloidal particle is large as compared with a sol, it means the system which is maintaining the fluidity, without solidifying since the interaction between colloidal particles is weak. Although conversion of a sol and gel is produced by change of pH, the class of raw material, concentration, etc., the gel generally used for zeolite composition is high concentration as compared with a sol.

[0010] When the raw material mixture for zeolite film composition is gel, there is no big change in the volume after gel and crystallization (film-production-izing), and since the concentration of a colloidal

particle is high as mentioned above, if gel has permeated homogeneity from the front face of a porosity base material to an internal predetermined part, the defect-free zeolite film which continued from the front face of this porosity base material to this internal predetermined part can be obtained by subsequent hydrothermal processing etc.

[0011] However, since the concentration of a colloidal particle is low as mentioned above and there is a big difference in the volume after gel and crystallization (film-production-izing) when the raw material mixture for zeolite film composition is a sol, the zeolite film with a defect may arise.

[0012] Drawing 1 [- (4) is the mimetic diagram having shown signs that the zeolite film was produced inside the porosity base material.] - (1) Drawing 1 - (2) Drawing 1 - (3) Drawing 1 Drawing 1 - If hydrothermal processing is performed in this sol for zeolite film composition after making the sol for zeolite film composition permeate the interior of a porosity base material as shown in (1) (drawing 1 - (2)), crystallization will start near a porosity support surface. A zeolite accumulates on the front face of a porosity base material in the initial stage of film production, the polycrystal film is formed, and a zeolite crystal begins (drawing 1 - (3)) to grow up to be also the interior of a porosity base material by every place. Under the present circumstances, as compared with the crystal growth to the interior, film production in a front face advances quickly. For this reason, the zeolite film will be produced by the front face before the film which followed the interior is produced. If it will be in this condition, the sol for zeolite film composition inside a porosity base material and the external sol for zeolite film composition will be intercepted, and the sol for zeolite film composition is no longer supplied to the interior of a porosity base material any more. In this case, crystal growth inside a porosity base material will be performed by only the sol for zeolite film composition which had permeated the interior of a porosity base material before the film is produced by the porosity support surface. For this reason, if the sol for zeolite film composition of sufficient amount for film production has permeated the interior of a porosity base material, it will become the zeolite film which the crystal grew and continued soon (drawing 1 - (4)). However, crystal growth is drawing 1 when the sol for zeolite film composition of sufficient amount for crystal growth has not permeated the interior of a porosity base material. - It stops in the condition as shown in (3), and the case where the part non-produced a film remains inside a porosity base material arises. If the zeolite membrane element with which this part non-produced a film remained is heat-treated, it may become the cause that the path which a crack produces and a gas penetrates through the zeolite film is made to the zeolite produced by the front face which a defect tends to produce like drawing 2 , and the separation engine performance falls greatly.

[0013] In order to prevent such a defect, the sol for zeolite film composition of sufficient amount for film composition has just permeated the interior of a porosity base material. Since [to which composition progresses] it will not be rich and a porosity support surface will be covered with a zeolite, a line crack becomes that however, the supply of the sol for zeolite film composition to the interior of a porosity base material from the outside does not have less. Therefore, beforehand, sufficient sol for zeolite film composition of an amount for the film composition inside a porosity base material needs to permeate the interior of a porosity base material, before the film composition by the porosity support surface. For this reason, only the pore volume which stores the sol for zeolite film composition of sufficient amount for the volume of the pore inside a porosity base material to form the zeolite film in the interior of a porosity base material is needed. However, even if it enlarges the porosity and pore size of a porosity base material and enlarges the volume of the pore of a porosity base material, since the cross section of the pore which the zeolite film should cover becomes large, it is ineffective. The volume of the pore inside a porosity base material can be enlarged by thickening effective thickness of a porosity base material. While touched the sol for zeolite film composition, and the effective thickness of a porosity base material puts the distance between a field, one [this] field, and the field of an opposite hand in it here. For example, when a porosity

base material is tabular, the thickness of the wall (porosity base material) with which the free passage hole which is the distance of the medial surface or lateral surface which is the distance of a field, this, and the field of an opposite hand, and touched the sol for zeolite film composition in the cylinder-like porosity base material, and the lateral surface or a medial surface while the sol for zeolite film composition was touched, and adjoins in a honeycomb and a multi-configuration is in a batch is put. Therefore, effective thickness when the field of not only one [this] field but this opposite hand is in contact with the sol for zeolite film composition too serves as half [of the distance of one / this / field and the field of this opposite hand]. In addition, a multi-configuration means that by which two or more free passage holes, such as a cylindrical shape and a prism form, were prepared in the interior of porosity base materials, such as a cylinder and a prism, (refer to drawing 7).

[0014] If there is a certain effective thickness more than fixed, it will become possible to store the sol for zeolite film composition of sufficient amount for the film composition inside a porosity base material in the interior of a porosity base material. By compounding the zeolite film using this porosity base material, repeatability can obtain the high zeolite film with the high separation engine performance more. The effective thickness of a desirable porosity base material is 1mm or more more preferably 0.5mm or more. By setting effective thickness of a porosity base material to 0.5mm or more, when the sol for zeolite film composition is made immersed in the interior of a porosity base material and hydrothermal processing etc. is performed, the defect-free film is produced inside a porosity base material. In addition, in order to compound the defect-free zeolite film inside a porosity base material, it is desirable for the sol for zeolite film composition to have permeated 1mm or more more preferably 0.5mm or more from the porosity support surface.

[0015] Moreover, this invention makes the sol for zeolite film composition, or gel permeate the interior of a porosity base material, and offers the approach of forming the zeolite film which has high gas separability by the approach of carrying out hydrothermal processing of the porosity base material, and making a crystal generating. That is, conventionally, film production was mainly performed on the front face of a porosity base material, and a crystal did not generate inside the porosity base material. For this reason, even if it was the film defect-free at the time of film production, it was difficult to manufacture the film in which it is easy to produce generating of a crack, and exfoliation of the film, and high gas separability is shown by subsequent heat treatment. According to the manufacture approach of this invention, since the zeolite film is produced inside a porosity base material, generating of the stress at the time of heat treatment after film production is eased, generating of a defect is prevented, and it has high gas separability. That is, invention according to claim 3 is the manufacture approach of the zeolite film which forms in the interior of a porosity base material the zeolite film which the sol for zeolite film composition or gel is made to permeate, and carries out hydrothermal processing of this porosity base material, is made to generate a crystal, and has high gas separability.

[0016] Claim 4, claim 5, and claim 6 show the desirable embodiment for making said sol for zeolite film composition or gel permeate the interior of a porosity base material. The sol for zeolite film composition or gel permeates the interior of a porosity base material by this approach, and the zeolite film maintains high gas separability also by subsequent heat treatment, without producing a film defect. That is, invention according to claim 4 is the manufacture approach performed by pouring compulsorily the sol for zeolite film composition, or gel into the interior of a porosity base material in an approach according to claim 3. in an approach according to claim 4, compulsory impregnation makes the sol for zeolite film composition, or gel breathe out to a porosity base material with high voltage, and pours invention according to claim 5 into the interior of a porosity base material -- it comes out and is a certain manufacture approach. in an approach according to claim 4, compulsory impregnation removes the air bubbles inside a porosity base material by degassing actuation, and invention according to claim 6 pours the sol for zeolite film composition, or gel

into the interior of a porosity base material -- it comes out and is a certain manufacture approach.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Although the zeolite film is excellent in gas separability, since the mechanical strength is weak, generally it is covered and used for the strong porosity support surface of a mechanical strength. However, a film defect is produced according to generating of the stress by heat treatment after a coat etc. in many cases, and a result by which the gas separability which a zeolite has essentially is spoiled is brought. The zeolite film concerning this invention is not the front face of a porosity base material, it prevents that this film defect arises by making the interior of a porosity base material permeate, and it maintains gas separability while raising a mechanical strength. The zeolite film applied to this invention below and its manufacture approach are explained.

[0018] The following raw materials can be used for the sol for zeolite film composition or gel used as the raw material of the zeolite film concerning this invention. That is, an aluminum sulfate, an aluminium nitrate, an aluminum chloride, a sodium aluminate, etc. are a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, cesium hydroxide, etc. as a source of alkali metal as a source of a silica as a source of aluminas, such as a sodium silicate, a silica sol, a meta-sodium silicate, orthosilicic acid sodium, water glass, a meta-potassium silicate, and a silicon alkoxide. According to the class of zeolite made into the object, and a presentation, the source of a silica, the source of an alumina, and the source of alkali metal can be chosen as arbitration from these. Furthermore, for example, a tetrapropylammonium star's picture (TPABr), a tetrabutylammonium star's picture, etc. can be used as a crystallization accelerator. In addition, the zeolite film used for this invention may be the thing of what kind of presentation. For example, you may be the special zeolite which does not contain an alumina component. Moreover, you may be the zeolite which contains titanium oxide, an oxidation gallium, an iron oxide, yttrium oxide, etc. in addition to a silica and an alumina.

[0019] The sol for zeolite film composition or gel is prepared according to a conventional method. For example, the gel for zeolite A type composition can be prepared by the following approaches. That is, a sodium aluminate (NaAlO_2 , 87%) is dissolved in water, and a silica sol (SiO_2 , 30%) is added to this. If a sodium-hydroxide solution is added after agitating this mixture for 30 minutes and making it homogeneity, the gel which has $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5$, $\text{SiO}_2/\text{aluminum}_2\text{O}_3 = 4$, and the presentation that becomes $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 246$ will generate. As a zeolite which can be used for this invention, what kind of class is sufficient as a ZSM-5, Silicalite, and zeolite A mold, a zeolite Y mold, etc.

[0020] It is required to be what has free passage pore as a porosity base material concerning this invention, and as long as it has free passage pore, what has a needlelike hole may stand in a row, for example. Moreover, it is required to be the construction material to which a mechanical strength may exist in stability in hydrothermal processing and subsequent heat treatment highly in physical properties, for example, a metal and alloys, such as ceramics, such as an alumina, a mullite, and a KODI light, and porosity stainless steel, porous glass, etc. can be used. Moreover, the configuration of a porosity base material can be made into various configurations, such as the shape of the shape of the shape of the shape of the shape of film, and a board, and a barrel, a pellet type, and a particle, and a hollow filament, and textile fabrics, and a nonwoven fabric, and a honeycomb, that what is necessary is just what the crystal of a zeolite generates in the interior. Moreover, especially the manufacture approach of a porosity base material is not limited, for example, can be chosen as arbitration in accordance with the configuration of porosity base materials, such as press forming, extrusion molding, and a slip casting.

[0021] In order to make the sol for zeolite film composition permeate the interior of a porosity base material, as for the effective thickness of a porosity base material, it is desirable that it is 0.5mm or more, and it is 1mm more preferably. If the effective thickness of a porosity base material is 0.5mm or more, it will

become possible to store the sol for zeolite film composition of sufficient amount for the film composition inside a porosity base material, and the defect-free zeolite film which continued from the front face of a porosity base material to internal predetermined thickness can be obtained. In addition, although the predetermined thickness of the zeolite film generated inside the porosity base material after hydrothermal processing etc. does not carry out especially definition, the thickness of the arbitration of 0.5 micrometers - 50 micrometers of a porosity support surface to abbreviation is desirable. Although it will become easy to damage if this thickness is too thin not much, the thickness of the arbitration which the thinner one of permeability will be good and will be 5-30 micrometers of abbreviation if it becomes which is not damaged is more desirable. Moreover, in order to make the sol for zeolite film composition, or gel permeate the interior of a porosity base material, it is desirable that the pore size of a porosity base material is 0.03-20 micrometers, and porosity is 10 - 60%. Further more preferably, pore size is 0.06-10 micrometers, and porosity is 20 - 40%. The sol for zeolite film composition or gel permeates the interior of a porosity base material enough, and the porosity base material 0.03-20 micrometers and whose porosity pore size is 10 - 60% does not bar separation of the efficient and easy gas by the zeolite.

[0022] Next, how to make a zeolite permeate the interior of a porosity base material is explained. By the approach of applying the conventional sol for zeolite film composition or gel to a porosity support surface, since the component which generates a crystal did not permeate the interior of a porosity base material, crystallization of a zeolite advanced only by the porosity support surface, and film production was mainly performed by the support surface. For this reason, even if it was the defect-free film at the time of film production, generating of a crack and exfoliation of the film arose during heat treatment, and the gas separability which the zeolite film has was spoiled. According to this approach, generating of such a defect can be prevented, and the zeolite film which has high gas separability can be obtained.

[0023] As long as it can make the sol for zeolite film composition or gel used as the raw material of the zeolite film permeate the interior of porosity, what kind of approach may be used. For example, although a long time is required a little, after predetermined carries out time amount neglect, the approach of performing hydrothermal processing is also employable [a porosity base material is immersed into the sol for zeolite film composition, or gel and the sol for zeolite film composition or gel is made to permeate the interior of a porosity base material according to a capillary condensation operation, and].

[0024] However, as an approach of making the sol for zeolite film composition, or gel permeating the interior of porosity, the method of pouring physically the sol for zeolite film composition or gel into the interior of a porosity base material compulsorily is desirable. By pouring in compulsorily, osmosis in the interior of a porosity base material of the sol for zeolite film composition or gel can be performed with repeatability efficiently [in a short time] and sufficient. Furthermore, the amount of osmosis inside [of the sol for zeolite film composition or gel] a porosity base material can be controlled more easily.

[0025] The approach of making breathe out the sol for zeolite film composition or gel to a porosity support surface as the compulsory impregnation approach with high voltage, and pouring into the interior of a porosity base material with the discharge pressure is more desirable. A pump can be used in order to make the sol for zeolite film composition, or gel breathe out. Although the conditions for considering as the zeolite film which is equal to subsequent heat treatment, and maintains good gas separability are based on the presentation of a sol or gel, the construction material of a porosity base material, pore size, porosity, etc. when based on this approach, it is desirable that the arbitration of about 10 minutes - 5 hours carries out the time amount regurgitation, for example by the pressure of the arbitration of pumping pressure about 0.5 to 10 kgf/cm². If it is this pressure and time amount, sufficient sol for zeolite film composition of an amount to generate the defect-free film can be made to permeate the interior of a porosity base material with an effective thickness of 0.5mm or more.

[0026] As other more desirable approaches of compulsory impregnation, degassing actuation removes the

air bubbles inside a porosity base material, and there is a method of pouring the sol for zeolite film composition or gel into the interior of a porosity base material. This approach makes the sol for zeolite film composition, or gel permeate the interior of a porosity base material easily by removing the air bubbles which exist in a porosity base material with a vacuum pump etc. It can more specifically, for example, as follows, carry out. that is, the sol for zeolite film composition is put into a container, and a porosity base material is immersed into this sol -- making -- a container -- a vacuum pump -- using -- low voltage -- it is preferably made the pressure of the arbitration of about 20 or less mmHgs. Sufficient sol for zeolite film composition of an amount to generate the defect-free film can be made to permeate the interior of a porosity base material with an effective thickness of 0.5mm or more under this reduced pressure by [of the arbitration of about 1 - 10 hours] carrying out time amount maintenance. In addition, as long as the above-mentioned container has the resistance under reduced pressure, it may be what kind of thing. [0027] According to the approach degassing actuation removes the air bubbles inside the method of making the aforementioned sol for zeolite film composition or gel breathe out with high voltage, and a porosity base material, the sol for zeolite film composition or gel can be made to permeate the interior of a porosity base material with efficiently and sufficient repeatability for a short time, and the amount of osmosis can be controlled easily. Hydrothermal processing after osmosis inside [of this sol for zeolite film composition or gel] a porosity base material is performed, by generating a crystal and producing a film inside a porosity base material, generating of the stress by subsequent heat treatment etc. can be eased, generating of a film defect can be prevented, and the gas separability of a zeolite can be maintained. In addition, the sol for zeolite film composition or gel should just permeate the interior of a porosity base material, and even if the sol for zeolite film composition or gel has adhered to the porosity support surface, it does not interfere. Moreover, the sol for zeolite film composition or gel needs to permeate the interior from all the pores that exist in a porosity support surface. Otherwise, it is because it is impossible to maintain the gas separability which a gas will flow out of the pore of a porosity base material with a larger path than the pore of the zeolite film, and the zeolite film has.

[0028] Hydrothermal processing of a porosity base material in which the sol for zeolite film composition or gel permeated the interior can be performed according to a conventional method. For example, it can carry out by placing a porosity base material at the temperature of 80-500-degree C arbitration into the time amount of the arbitration of 3 - 180 hours, and the heating steam which is only immersed into hot water or the hot water in an autoclave, or circulates. Furthermore, hydrothermal processing may be performed as it is in the sol for zeolite film composition, or gel. It heat-treats in order to remove the impurity of pyrolysis nature, such as an added crystallization accelerator, after said hydrothermal processing. Heat treatment is performed when the arbitration of 1 - 10 hours carries out time amount baking in the temperature environment of 500-1000-degree C arbitration with a conventional method. The zeolite film generates inside a porosity base material according to this process.

[0029] By the approach of applying the sol for zeolite film composition, or gel to the above-mentioned porosity support surface of the passage former, although a film defect etc. arises at the time of this heat treatment, by making the sol for zeolite film composition, or gel permeate the interior of a porosity base material, it prevents that this film defect etc. arises, and while a mechanical strength improves, the zeolite film which maintained high gas separability is obtained.

[0030]

[Example] Although the example of this invention is explained below, the following examples do not restrict this invention at all. In addition, drawing 3 is the mimetic diagram of element ** incorporating the porosity base material for performing the separation trial of a gaseous mixture concerning an example, and the radiographic examination of a pure gas.

[0031] In the solution made to dissolve <Example> 1 TPABr and a sodium hydroxide in distilled water,

colloidal silica (Made in formation [30 KATAROIDO (Cataloid) SI- a catalyst]) was added, it agitated to homogeneity, and the sol for composition was prepared. The presentation of this sol was made into the ratio of 0.1TPABr-0.05Na₂O-SiO₂-80H₂O. The alumina porosity base material 7 (an outer diameter is 10mm, a bore is 7mm, and the effective thickness of a porosity base material is 1.5mm.) with which it is cylindrical in the container containing this sol with the base material, carry out the seal of the lateral surface to it, and it was made for the lateral surface not to touch this sol with reference to drawing 3. Moreover, die length is [about 0.8 micrometers and the porosity of 100mm and average pore size] 33%, and 99.9% is the quality of an alumina. It was immersed, and with the vacuum pump, the inside of a container was decompressed to 10mmHg(s), and was held for 6 hours. After that, the alumina porosity base material 7 was put into the autoclave with this sol, hydrothermal processing was performed at 170 degrees C for 72 hours, and the zeolite film 9 was produced inside the alumina porosity base material 7 from the medial surface 8 of the cylinder-like alumina porosity base material 7. After 80-degree C warm water's having washed the alumina porosity base material 7 which supported the zeolite film 9, cleaning it ultrasonically further after film production and carrying out the distilled water permutation, it dried at 100 degrees C for 24 hours. It calcinated at 600 degrees C after that for 2 hours, TPABr under crystal was removed, and it considered as sample **. Drawing 3 shows typically signs that the zeolite film 9 permeated the interior of the alumina porosity base material 7 from the medial surface 8. It was checked that the zeolite film 9 is Silicalite as a result of X diffraction (XRD) analysis. Moreover, it was checked as a result of scanning electron microscope (SEM) observation of the fracture surface of the alumina porosity base material 7 that the crystal is generating inside the alumina porosity base material 7. The thickness of an internal crystal was about 30 micrometers from the medial surface 8. Moreover, the pore size of the zeolite film 9 was considered to be about 0.6nm from the result of an X diffraction, and this was mostly in agreement with the pore size of Silicalite generally said. Drawing 4 is drawing showing the SEM image of the cross section of the alumina porosity base material 7 with which the zeolite film 9 permeated the interior. Using this sample **, at the room temperature (25 degrees C), the separation trial of a carbon dioxide and a nitrogen gaseous mixture was performed, and the separation factor (CO₂/N₂) and the transmission coefficient were measured. That is, as shown in drawing 3, one opening of the cylinder-like alumina porosity base material 7 is sealed with an acrylic board 10, and opening of another side is connected with a gas chromatograph through the swage lock 11. The gaseous mixture of carbon-dioxide 10 capacity % and nitrogen 90 capacity % was supplied from the lateral-surface side of the cylinder-like alumina porosity base material 7, the gas which penetrated the zeolite film 9 was analyzed by the gas chromatograph, and the transmission coefficient was computed by the degree type.

[0032]

[Equation 1]

$$P = \frac{Q}{(p_1 - p_2) \cdot A \cdot t}$$

[0033] here -- P -- in supply lateral pressure (Pa) and p₂, transparency lateral pressure (Pa) and A express a film surface product (m²), and t expresses [a transmission coefficient (mol/m² and s-Pa) and Q / the amount (mol) of transparency, and p₁] time amount (s).

[0034] Moreover, the separation factor was computed by the degree type.

[0035]

[Equation 2]

$$\alpha = \frac{C_{a2} / C_{b2}}{C_{a1} / C_{b1}}$$

[0036] It is here, and in CO₂ concentration before transparency, and Cb1, N₂ concentration before transparency and calcium2 express CO₂ concentration after transparency, and, as for alpha, Cb2 expresses [a separation factor and calcium1] N₂ concentration after transparency.

[0037] A result is shown in a table 1.

[0038]

[A table 1]

サンプル名	分離係数 CO ₂ /N ₂	透過係数 mol/m ² ・s・Pa
試料 ①	3.8	0.36×10 ⁻⁸
試料 ②	3.0	0.48×10 ⁻⁸
試料 ③	2.7	0.60×10 ⁻⁸
試料 ④	1.3	0.80×10 ⁻⁸

[0039] The same sol for composition as the <example 2> example 1 was made to breathe out for 1 hour to the medial surface 8 of the same alumina porosity base material 7 as an example 1 using a booster pump by discharge-pressure 3 kgf/cm², and the film was produced by the still more nearly same approach as an example 1. It washed, cleaned ultrasonically, permuted, dried and calcinated at the same process as an example 1 after that, and considered as sample **. It was checked that the zeolite film 9 is Silicalite as a result of XRD analysis. Moreover, it was checked as a result of scanning electron microscope (SEM) observation of the fracture surface of the alumina porosity base material 7 that the crystal is generating inside the alumina porosity base material 7. The thickness of an internal crystal was about 10 micrometers from the medial surface 8. Moreover, the pore size of the zeolite film 9 was considered to be about 0.6nm from the result of an X diffraction, and this was mostly in agreement with the pore size of Silicalite generally said. The separation trial of the same carbon dioxide as an example 1 and a nitrogen gaseous mixture was performed using this sample **. A result is shown in a table 1.

[0040] It was immersed, the alumina porosity base material 7 same to the same sol for composition as the <example 3> example 1 as an example 1 was left for 24 hours, and the film was produced by the still more nearly same approach as an example 1. It washed, cleaned ultrasonically, permuted, dried and calcinated at the same process as an example 1 after that, and considered as sample **. It was checked that the zeolite film 9 is Silicalite as a result of XRD analysis. Moreover, it was checked as a result of scanning electron microscope (SEM) observation of the fracture surface of the alumina porosity base material 7 that the crystal is generating inside the alumina porosity base material 7. The thickness of an internal crystal was about 7 micrometers from the medial surface 8. Moreover, the pore size of the zeolite film 9 was considered to be about 0.6nm from the result of an X diffraction, and this was mostly in agreement with the pore size of Silicalite generally said. The separation trial of the same carbon dioxide as an example 1 and a nitrogen gaseous mixture was performed using this sample **. A result is shown in a table 1.

[0041] It was immersed, the alumina porosity base material 7 same to the same sol for composition as the <example 1 of comparison> example 1 as an example 1 was left for 30 minutes, and the film was produced by the still more nearly same approach as an example 1. It washed, cleaned ultrasonically, permuted, dried and calcinated at the same process as an example 1 after that, and considered as sample **. It was checked that the zeolite film is Silicalite as a result of XRD analysis. Moreover, it was checked as a result of scanning electron microscope (SEM) observation of the fracture surface of the alumina porosity base material 7 that are generating the crystal only to the medial surface 8 of the alumina porosity base material 7, and the crystal is not generating inside the alumina porosity base material 7. Moreover, the

pore size of the zeolite film was considered to be about 0.6nm from the result of an X diffraction, and this was mostly in agreement with the pore size of Silicalite generally said. Drawing 5 is drawing showing the SEM image of the cross section of the alumina porosity base material 7 with which the zeolite film exists only in a medial surface 8. The separation trial of the same carbon dioxide as an example 1 and a nitrogen gaseous mixture was performed using this sample **. A result is shown in a table 1.

[0042] In the case of examples 1-3, a separation factor is dramatically larger than the value (0.8) predicted from 3.8, 3.0, 2.7, and a KUNUSSEN flow, respectively, and it has suggested diffusion by the surface adsorption by the pore of Silicalite. Moreover, it can check that the repeatability of a separation factor and a transmission coefficient is also good, and is airtight. [of the zeolite film 9] The case where the air bubbles inside the alumina porosity base material 7 are especially twisted to the approach of removing by degassing actuation has the highest separation factor, and the effectiveness of this approach can be checked.

[0043] On the other hand, in the case of the example 1 of a comparison, the repeatability of a separation factor and a transmission coefficient is low, a separation factor serves as a value near 1, and the separation engine performance is hardly shown. That is, the small thing is suggested as compared with the case where the airtightness of the alumina porosity base material 1 and the zeolite film is examples 1-3. That is, it is suggested in the case of baking that it is easy to generate a film defect with the stress generated according to the difference of the coefficient of thermal expansion of a zeolite and a porosity base material etc.

[0044] Using the element (refer to drawing 3) incorporating sample ** of the <example 4> example 1, at the room temperature (25 degrees C), the radiographic examination of the carbon dioxide of the zeolite film 9, nitrogen, oxygen, helium, hydrogen, methane, and each pure gas of a propane was performed, and the transmission coefficient ratio was measured. In addition, a transmission coefficient ratio expresses the ratio of the transmission coefficient of each pure gas. A result is shown in a table 2.

[0045]

[A table 2]

気体／気体	透過係数比
CO ₂ /O ₂	2. 2
CO ₂ /CH ₄	2. 0
CO ₂ /C ₃ H ₈	1 1. 4
He/N ₂	2. 3
He/O ₂	2. 2
H ₂ /N ₂	2. 2
H ₂ /O ₂	2. 2
H ₂ /C ₃ H ₈	1 1. 3
N ₂ /C ₃ H ₈	5. 1
O ₂ /C ₃ H ₈	5. 2
CH ₄ /C ₃ H ₈	5. 8

[0046] The zeolite film 9 of sample ** of an example 1 can check that it is effective in separation of various gases from a table 2.

[0047] The zeolite film was produced using the porosity base material (99.9% is the quality of an alumina) of the various configurations shown in <examples 5-12 and the examples 2-6 of a comparison>, next a

table 3.

[0048]

[A table 3]

	形 状	外径(mm)	内径(mm)	長さ(mm)	幅(mm)	有効厚さ(mm)	平均細孔径(μ m)	気孔率(%)
実施例 5	円 筒	10	7	100	—	1.5	0.8	33
実施例 6	円 筒	10	8	100	—	1.0	0.8	33
実施例 7	円 筒	10	9	100	—	0.5	0.8	33
実施例 8	円 筒	10	8	100	—	1.0	0.1	37
実施例 9	板 状	—	—	100	10	0.5	0.25	39
実施例10	円 筒	10	8	100	—	1.0	0.25	39
実施例11	板 状	—	—	100	10	0.5	1.5	37
実施例12	円 筒	10	8	100	—	1.0	1.5	37
比較例 2	円 筒	1	0.7	100	—	0.15	0.8	33
比較例 3	マルチ	30	4.5	100	—	0.4 (最も薄い部分)	0.8	33
比較例 4	板 状	—	—	100	10	0.3	0.1	39
比較例 5	板 状	—	—	100	10	0.3	0.25	40
比較例 6	板 状	—	—	100	10	0.3	1.5	38

[0049] In the solution made to dissolve TPABr and a sodium hydroxide in distilled water, colloidal silica (Made in formation [30 KATAROIDO (Cataloid) SI- a catalyst]) was added, it agitated to homogeneity, and the sol for composition was prepared. The presentation of this sol was made into the ratio of 0.1TPABr-0.05Na₂O-SiO₂-80H₂O. The alumina porosity base material with which it is cylindrical in the container containing this sol with base material, carry out the seal of the lateral surface to it, and it was made only for a medial surface to touch this sol (examples 5-8, 10 and 12, example 2 of a comparison), The alumina porosity base material which carried out the seal of the field of another side so that only one field might touch this sol with tabular (examples 9 and 11, examples 4-6 of a comparison), The alumina porosity base material (example 3 of a comparison) with which carry out the seal of the lateral surface (refer to drawing 7) in a multi-configuration, and it was made only for a medial surface to touch this sol was immersed, and with the vacuum pump, the inside of this container was decompressed to 10mmHg(s), and was held for 6 hours. In addition, as for the multi-configuration of the example 3 of a comparison, 19 free passage holes of a cylindrical shape with a bore of 4.5mm are prepared in the interior of a cylinder (porosity base material) with an outer diameter [of 30mm], and a die length of 100mm. The effective thickness of an adjoining free passage hole is 0.4mm in the thinnest part. Drawing 7 is the mimetic diagram of the cross section of the porosity base material of a multi-configuration. After that, each alumina porosity base material was put into the autoclave with this sol, hydrothermal processing was performed at 170 degrees C for 72 hours, and the zeolite film was produced [inside one field of a tabular alumina porosity base material to the alumina porosity base material] inside the alumina porosity base material from the medial surface of a cylinder-like alumina porosity base material, respectively inside the medial surface of the alumina porosity base material of a multi-configuration to the alumina porosity base material. After 80-degree C warm water's having washed each alumina porosity base material which supported the

zeolite film, cleaning it ultrasonically further after film production and carrying out the distilled water permutation, it dried at 100 degrees C for 24 hours. It calcinated at 600 degrees C after that for 2 hours, TPABr under crystal was removed, and it considered as the sample. It was checked that the zeolite film produced by each porosity base material is Silicalite as a result of X diffraction (XRD) analysis. The SEM observation result of the film production condition of each of this zeolite film is shown in a table 4.

[0050]

[A table 4]

	製膜状態	透過係数 (mol/m ² ·S·Pa)	分離係数 (CO ₂ /N ₂)
実施例 5	○	1.0×10 ⁻⁸	3.5
実施例 6	○	3.0×10 ⁻⁸	2.4
実施例 7	○	—	—
実施例 8	○	3.0×10 ⁻⁸	2.5
実施例 9	○	—	—
実施例 10	○	3.6×10 ⁻⁸	2.2
実施例 11	○	—	—
実施例 12	○	3.6×10 ⁻⁸	2.4
比較例 2	×	—	—
比較例 3	×	—	—
比較例 4	×	11.6×10 ⁻⁸	1.0
比較例 5	×	13.6×10 ⁻⁸	1.0
比較例 6	×	102.9×10 ⁻⁸	1.0

[0051] (Valuation basis of film production nature)

O : a defect is not accepted.

[0052] x: A defect is accepted.

[0053] In addition, a defect has a part non-produced a film in a porosity base material, or means the case where it is admitted by generating of a crack, or exfoliation of the film that practical use is impossible.

[0054] From this result, when the effective thickness of a porosity base material is less than 0.5mm, the defects in which SEM observation can also be checked, such as a part non-produced a film and exfoliation of the film, exist. On the other hand, if the effective thickness of a porosity base material is 0.5mm or more, in a thin part, the zeolite film can check that the film is produced by the thickness of 10 micrometers or more, and cannot check a defect, either. Moreover, in a multi-configuration, effective thickness has a less than 0.5mm part, and produces a membranous defect in this part.

[0055] Among each porosity base material with which the above was produced, at the room temperature (25 degrees C), the separation trial of a carbon dioxide and a nitrogen gaseous mixture was performed, and the separation factor (CO₂/N₂) and the transmission coefficient were measured about examples 5, 6, 8, 10, and 12 and the examples 4, 5, and 6 of a comparison. That is, about a cylinder-like porosity base material, as shown in drawing 3, one opening of the alumina porosity base material 7 is sealed with an acrylic board 10, and opening of another side is connected with a gas chromatograph through the swage lock 11. The gaseous mixture of carbon-dioxide 10 capacity % and nitrogen 90 capacity % was supplied from the lateral-surface side of the cylinder-like alumina porosity base material 7, the gas which penetrated the zeolite film 9 was analyzed by the gas chromatograph, and the transmission coefficient was computed

by the formula (several 1). Moreover, the separation factor was computed by the formula (several 2). Moreover, about the tabular porosity base material, as shown in drawing 6, the porosity base material was fixed in the cel 19, gas transparency was performed, and a separation factor and permeability were computed. Furthermore, about the porosity base material of a multi-configuration, one opening was sealed for the alumina porosity base material 22 of the multi-configuration shown in drawing 7 with the acrylic board like the case of drawing 3, opening of another side was connected with the gas chromatograph through the swage lock, the gaseous mixture of carbon-dioxide 10 capacity % and nitrogen 90 capacity % was supplied from the lateral-surface 23 side of a cylinder-like alumina porosity base material, and a separation factor and permeability were computed. A result is shown in a table 4.

[0056] When a defect was not accepted in the film from a table 4, the separation engine performance was good. On the other hand, when a defect is accepted in the film, the separation engine performance is not shown. That is, it is thought that the gas is penetrating through this defect. It has checked that the film which the effective thickness of a porosity base material shows 0.5mm or more and the separation engine performance especially high in 1mm or more from the above-mentioned result was produced.

[0057]

[Effect of the Invention] Generating of the film defect by subsequent heat treatment can be prevented by making the sol or gel for zeolite film composition permeate the interior of a porosity base material, and making the crystal of a zeolite generate inside a porosity base material. That is, when a zeolite was conventionally produced only on the front face of a porosity base material, the film defect occurred with the stress generated according to the difference of the coefficient of thermal expansion of the zeolite and porosity base material by subsequent heat treatment etc., but by making the zeolite film only generate inside a porosity base material, generating of the above-mentioned film defect is prevented, and while raising a mechanical strength, the zeolite film which maintains high gas separability can be obtained. When especially the effective thickness of a porosity base material is 0.5mm or more, the zeolite film which followed the interior of this porosity base material thoroughly by compounding the zeolite film is supported, and the zeolite film in which the high separation engine performance is shown is obtained with sufficient repeatability, without a defect generating after heat treatment.

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,09-202615,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 - (1) expresses a porosity base material. Drawing 1 - (2) shows the condition that the sol for zeolite film composition permeated the interior of a porosity base material. Drawing 1 - (3) shows the condition that the zeolite film began generation inside the porosity base material. Drawing 1 - (4) shows the condition that the continuous zeolite film was formed in the interior of a porosity base material.

[Drawing 2] The condition that the crack arose is shown in the zeolite produced by the porosity support surface.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram of element ** incorporating the alumina porosity base material of the shape of a cylinder for performing the separation trial of a gaseous mixture concerning the example of this invention, and the radiographic examination of a pure gas.

[Drawing 4] It is the photograph in which the SEM image (organization of a ceramic ingredient) of the cross section of zeolite film ** which permeated the interior of an alumina porosity base material and this alumina porosity base material concerning the example of this invention is shown.

[Drawing 5] It is the photograph in which the SEM image (organization of a ceramic ingredient) of the cross section of zeolite film ** which exists only in the medial surface of an alumina porosity base material and this alumina porosity base material concerning the example of this invention is shown.

[Drawing 6] It is the mimetic diagram of cel ** incorporating the tabular alumina porosity base material for performing the separation trial of a gaseous mixture concerning the example of this invention, and the radiographic examination of a pure gas.

[Drawing 7] It is the mimetic diagram of the cross section of the porosity base material of the multi-configuration concerning the example of this invention.

[Description of Notations]

- 1, 7, 20 Porosity base material
- 2 Pore inside Porosity Base Material
- 3 Sol for Zeolite Film Composition
- 4, 5, 9, 13, 16, 21 Zeolite film
- 6 Crack
- 8, 12, 15 Medial surface of a porosity base material
- 10 Acrylic Board
- 11 Swage Lock
- 14 Zeolite Film Which Permeated Interior of this [Porosity Base Material and]
- 17 18 The interior of a porosity base material where a zeolite has not permeated
- 19 Cel

22 Rubber for Immobilization

23 Porosity Base Material of Multi-Configuration

24 Lateral Surface of Porosity Base Material of Multi-Configuration

25 Free Passage Hole of Porosity Base Material of Multi-Configuration

26 Medial Surface of Porosity Base Material of Multi-Configuration

[Translation done.]